



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96110066.4

[43]公开日 1997 年 1 月 22 日

[11] 公开号 CN 1140973A

[22]申请日 96.5.31

[30]优先权

[32]95.6.1 [33]JP[31]135087/95

[71]申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 清水浩 小川信之

柴田胜司 中祖昭士

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 多层印刷电路板的制造方法

[57]摘要

多层印刷电路板的制造方法，其特征是，用组分包含（a）环氧，树脂，（b）交联剂和（c）多官能环氧树脂的特殊热固性环氧树脂组合物，形成有粘接树脂层的热固性敷铜板，将其叠放在内层电路板上，随后腐蚀固化的粘接树脂，形成小直径的用于中间通孔（IVH）的孔。所用的专用腐蚀液包含（A）胺溶剂（B）碱金属化合物和（C）醇类溶剂，适于批量生产有 IVH 连接的可靠性优异，电性能优异的多层印刷电路板。

权 利 要 求 书

1. 多层印刷电路板的制造方法, 包括以下步骤:

在其上有导体电路和内层板上迭放铜箔的一面上粘有树脂层的热固性敷铜板, 使有树脂层的一边与内层板接触, 随后热压, 使树脂固化, 获得构成一体的多层板, 将铜箔与热固性环氧树脂组合物一体化, 热固性环氧树脂组合物包含(a)重均分子量在 100,000 或以上的环氧聚合物, 按环氧基团: 酚式羟基的当量重量比为 1:0.9 至 1:1.1 的双官能环氧树脂与双官能卤代酚聚合而获得该环氧聚合物, (b) 交联剂, 和(c)多官能环氧树脂, 并固化树脂使其变成 B-级态, 而制成所述粘有树脂层的热固性敷铜板,

在粘有树脂层的热固性敷铜板的铜箔上形成抗蚀剂层, 随后用选择腐蚀在铜箔表面中形成细孔,

除去抗蚀剂层,

用包含(A)酰胺为溶剂, (B)碱金属化合物, 和(C)醇溶剂的腐蚀溶液, 腐蚀除去细孔下的固化树脂层, 形成通孔, 露出部分导体电路,

镀金属层或涂导电浆料, 使内层板的导体电路与外层铜箔电连接,

在外层铜箔上形成抗蚀膜, 随后, 选择腐蚀在铜箔上形成布线电路, 和

除去抗蚀剂层。

2. 按权利要求 1 的方法, 其特征是, 腐蚀液中作为溶剂的酰胺

是选自 N,N-二甲基乙酰胺, N,N-二甲基甲酰胺, 和 N-甲基-2-吡咯烷酮的至少一种, 用量是腐蚀液总重量的 50 至 95wt%。

3.按权利要求 1 的方法, 其特征是, 腐蚀液中的碱金属化合物是选自氢氧化锂, 氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种, 其用量是腐蚀液总重量的 0.5wt%至 15wt%。

4.按权利要求 1 的方法, 其特征是, 腐蚀液中作溶剂的醇类是选自甲醇、乙醇、二甘醇单甲基醚、二甘醇单丁基醚、二甘醇单乙基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇单乙基醚中的至少一种, 其用量是腐蚀液总重量的 4.5wt%至 35wt%。

5.按权利要求 1 的方法, 其特征是, 内层板的两边均有导体电路, 一对有树脂粘附层的热固性敷铜板迭在两边。

6.腐蚀固化环氧树脂用腐蚀液包含:

(A)酰胺溶剂

(B)碱金属化合物, 和

(C)醇类溶剂。

7.按权利要求 6 的腐蚀液, 其特征是, 构成固化环氧树脂的组分包含:

(a)有成膜性的分子量为 100,000 或以上的环氧聚合物, 按环氧基/酚式羟基的当量重量比为 1:0.9 至 1:1.1 的双官能环氧树脂与双官能卤代酚在有催化剂存在和加热聚合生成所述环氧聚合物,

(b)交联剂, 和

(c)多官能环氧树脂。

8.按权利要求 6 的腐蚀液, 其特征是, 酰胺(A)的用量是 50wt%至 95wt%, 碱金属化合物(B)的用量是 0.5wt% 至 15wt%, 醇类(C)

的用量是 4.5wt% 至 35wt%，所述用量以腐蚀液总重量为基础计。

说明书

多层印刷电路板的制造方法

本发明涉及多层印刷电路板的制造方法。

敷铜板上形成电路而获得的多层内层板，经用树脂浸渍玻璃布而获得的作为基体材料的多层聚酯胶片，与多层单面敷铜板或铜箔迭置，经热压而热固化，并在其中包括内层电路的整体敷铜板的外表面上形成电路，构成多层印刷电路板。

随着小型化、高性能和多功能的电子器件的发展，多层印刷电路具有更高的密度，更薄的单层、更小直径的单层间互连，而且，相邻布线层只用中间通孔(以下称作 "IVH")连接。为了使布线密度更高，要求 IVH 的直径更小。

如图 2A 所示，现有的有 IVH 的多层印刷电路板的制造方法是，将敷铜板上形成电路获得的内层电路衬底 1 经多层聚酯胶片 9 与一对单面敷铜板或铜箔 3 迭置，在热压下粘接而提供一个其中有内层电路的整体敷铜板，如图 2B 所示，在预定位置钻孔并达到内层电路，形成 IVH 用孔 5，如图 2C 所示，若需要，可按现有工艺钻通孔 6，如图 2D 所示，用化学镀铜或电镀铜 7 连接内层电路和外层铜箔，如图 2E 所示，在外层铜箔上形成抗腐蚀层 8，如图 2F 所示；进行选择腐蚀，如图 2G 和 2H 所示，并如图 2I 所示，除去抗腐蚀剂。

如 JP-A-50-4577, JP-A-51-27464, JP-A-53-49068 等所述，

按现有工艺、用聚酰亚胺膜作可用联氨进行化学腐蚀的材料。而且, JP-A-54-144968 和 JP-A-62-104197 中还公开了用浓硫酸、铬酸、高锰酸等腐蚀用作印刷电路板的环氧树脂固化产品的腐蚀方法。

现有的 IVH 用孔的形成方法, 由于钻孔至达到内层电路, 与钻通孔相反、不可能对迭层的多层印刷电路板钻孔。因此, 不能一个接一个地钻孔, 因而要求长时间, 使生产率降低。而且为了控制钻点的深度, 要求铜布线图形的深度一致。但是, 由于多层印刷电路板的厚度不同, 是否到达内层电路。万一内层厚度薄, 通孔与下层布线电路接触, 就会造成电连接故障。此外, 当钻直径不大于 0.3mm 的孔时, 由于加工有树脂层的玻璃布衬底, 钻头的锥芯顶尖损坏。从而使钻头的寿命显著缩短。

另一方面, 按现有化学腐蚀法, 由于联氨有毒而不推荐使用, 而浓硫酸, 铬酸或高锰酸属于特殊规定的化学物质, 因此不推荐使用。为了安全, 应避免使用这些化学物质。

本发明的目的是提供一种包含中间通孔(IVH)的多层印刷电路板的制造方法, 它有优异的批量生产率, 优异的连接可靠性和电性能、并能薄化, 并在制造过程中很安全。

本发明的多层印刷电路板的制造方法, 包括以下步骤:

在其上有导体电路的内层板上迭放铜箔的一边粘有树脂层的热固性敷铜板, 并使树脂层的一边与内层板接触, 随后热压使树脂固化, 从而提供一整体迭层板, 所述的粘有树脂层的热固性敷铜板是整张铜箔上涂敷热固性环氧树脂组合物, 热固性环氧树脂组合物包括(a)由环氧基: 酚式羟基比为 1:0.9 至 1:1.1 的当量重量比的双官能环氧树脂和双官能卤代酚聚合而成的有成膜性、重均分子量

为 100,000 或以上的环氧聚合物, (b)交联剂, (c)多官能环氧树脂, 并固化树脂组合物, 使其变成 B 一级状态, 而制成的。

在粘有树脂层的热固性敷铜板的铜箔上形成抗蚀剂层, 随后用选择腐蚀在铜箔表面中形成细孔,

除去抗蚀剂层,

用含(A)酰胺为溶剂, (B)碱金属化合物, 和(C) 醇溶剂的腐蚀溶液, 腐蚀除去细孔下面的固化树脂层, 形成通孔, 露出部分导体电路,

镀金属层, 或涂导电浆料, 使内层板的导体电路与外层铜箔电连接,

在外层铜箔上形成抗蚀剂层, 随后, 通过选择腐蚀在铜箔上形成布线电路, 和

除去抗蚀剂层。

图 1A 至 1M 是说明按本发明一个实例的多层印刷电路板的制造工艺步骤的剖视图。

图 2A 至 2I 是说明按现有技术的多层印刷电路板的制造工艺步骤的剖视图。

按本发明, 对不含玻璃布作基体材料的各种树脂组合物进行了研究, 它们能变薄, 适合在一简单工艺中用化学腐蚀形成 IVH 孔。结果, 按发明, 发现了在热固化后能经化学腐蚀的热固性环氧树脂组合物和适用的腐蚀液。

按本发明, 多层印刷电路板能用以下方法制成。

其上有导体电路的内层板上迭放粘有树脂层的热固性敷铜板, 铜箔的一边上有一层树脂层, 使有树脂层的一边与内层板接触, 随

后热压，使树脂固化，从而提供一整体的迭层板，所述的粘有树脂层的热固性敷铜板是在整张铜箔上涂敷热固性环氧树脂组合物，该热固性环氧树脂组合物包括：(a)按环氧基：酚式羟基为 1:0.9 至 1:1.1 的当量重量比的双官能环氧树脂和双官能卤代酚聚合成的，有成膜性的，重均分子量在 100,000 或以上的环氧聚合物，(b)交联剂，和(c)多官能环氧树脂，固化树脂组合物，使其变成 B 级状态，而制成的。

在粘有树脂层的热固性敷铜板的铜箔上形成防腐层，随后，通过选择腐蚀在铜箔表面中形成细孔，

除去防腐层，

用包含(A)酰胺溶剂，(B)碱金属化合物和(C)醇溶剂的腐蚀液，腐蚀除去细孔下的固化树脂层，形成通孔，露出部分导体电路，

镀金属层或涂导电浆料，使内层板的导体电路与外层铜箔电连接，

外层铜箔上形成防腐层，随后，选择腐蚀在铜箔上形成布线电路，和

除去防腐层。

本发明目的热固性环氧树脂组合物包括(a)有成膜性的环氧聚合物，(b)交联剂，和(c)多官能环氧树脂。

按环氧基：酚式羟基为 1:0.9 至 1:1.1 的当量重量比的双官能环氧树脂和双官能卤代酚，在有催化剂存在，在加热的含反应固体量为 50wt% 或以下的优选在酰胺或酮，沸点不低于 130℃ 的溶剂中，聚合成有成膜性、重均分子量为 100,000 或以上，最好在 100000 至 1,000,000 的环氧聚合物(a)。重均分子量的测定方法是用

以聚苯乙烯为标准的凝胶渗透色谱法。

双官能环氧树脂可用分子中有两个环氧基的任何化合物。双官能环氧树脂例如是双酚 A 型环氧树脂，双酚 F 型环氧树脂，双酚 S 型树脂，脂族发状环氧树脂。最好是双酚 A 环氧树脂。这些化合物可有任何分子量。这些化合物可以单独使用，也可用其混合物。还可包含除双酚环氧树脂以外的化合物作为杂质，只要它们不影响发明的操作实施。

双官能卤代酚可用有一个或一个以上的卤原子作取代基和两个酚式羟基的任何化合物。双官能卤代酚的例子是单环双官能酚类，如氢醌，间苯二酚，邻苯二酚等；多环双官能酚类，如双酚 A，双酚 F，萘二酚类，双酚类，和这些化合物的烷基取代卤代物。这些化合物可有任意分子量。这些化合物可单独使用，也能用其混合物。除双官能卤代酚外，还可包含不影响本发明操作实施的作为杂质的化合物。

催化剂可用有催化作用的任何化合物，加速单个环氧基或多个环氧基与单个酚式羟基或多个酚式羟基的醚化反应。催化剂的例子有，碱金属化合物，碱土金属化合物，咪唑类、有机磷化合物类、仲胺类、叔胺类、季胺盐类等。其中，最好用碱金属化合物。碱金属化合物的例子有钠、锂和钾的氢氧化物，卤化物，有机盐，醇盐、酚盐，氢化物，硼氢化物和氰化物。这些催化物可以单独使用，也可用其混合物。

反应用溶剂可用酰胺或酮类，酰胺的沸点在 130 °C 或 130 °C 以上。可用任何能溶解环氧树脂和酚类的溶剂作起始材料。溶剂的例子有甲酰胺，N-甲基-甲酰胺，N,N-二甲基甲酰胺，乙酰胺，N-甲基-

乙酰胺, N,N-二甲基乙酰胺, N,N,N',N'-四甲基脲, 2-吡咯烷酮, N-甲基-2-吡咯烷酮、氨基甲酸酯类等。这些溶剂可单独使用、也可用其混合物。酮可用环己酮, 乙酰丙酮, 二异丁基甲酮, 佛尔酮, 异佛尔酮, 甲基环己酮, 苯乙酮等。

聚合条件、双官能环氧树脂与双官能卤代酚是按环氧基: 酚式羟基的当量重量比为 1:0.9 至 1:1.1 混合。

尽管没特别限定催化剂量, 通常催化剂的用量是每克分子双官能环氧树脂用 0.0001 至 0.2 克分子的催化剂。

优选聚合反应温度用 60 °C 至 150 °C。温度低于 60 °C, 聚合速度太慢。另一方面, 温度高于 150 °C 会带来副反应, 不能获得长链聚合物。

聚合过程中反应溶液中的固体物量优选在 50wt% 或以下, 最好在 30wt% 以下。

聚合结果, 获得分子量在 100,000 或以上的环氧聚合物(a)。

环氧聚合物(a)用的交联剂(b)可用有其它活性氢的化合物掩蔽(或封闭)的异氰酸酯类。

异氰酸酯类可以是分子中有两个或两个以上异氰酸酯基团的任何异氰酸酯类。掩蔽的异氰酸酯类的例子有如 1,6-己二异氰酸酯, 二苯甲烷二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 甲代亚苯基二异氰酸酯等的用酚, 脲, 醇等掩蔽的异氰酸酯。

考虑到改善已固化产品的耐热性, 可用酚掩蔽的异佛尔酮二异氰酸酯或甲代亚苯基二异氰酸酯是优选的。

交联剂的用量是每当量重的环氧聚合物(a)的醇式羟基用 0.1 至 1.0 的异氰酸酯基团的当量重。

多官能环氧树脂 (c) 可用分子中有两个或两个以上环氧基的任何化合物。多官能环氧树脂 (c) 的例子如苯酚酚醛清漆环氧树脂, 甲酚酚醛清漆环氧树脂, 酚醛树脂 A 环氧树脂, 双酚环氧树脂等酚类的缩水甘油醚类; 脂环族环氧树脂, 环氧化聚丁二烯, 缩水甘油醚型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂, 异氰尿酸酯型环氧树脂。Plexible (商品名) 环氧树脂等。为了提高耐热性可用它们中的酚型环氧树脂或酚型环氧树脂与多官能环氧树脂的混合物。

多官能环氧树脂(c)的用量是环氧聚合物(a)的重量的 20wt% 至 100wt%。

而且, 由于多官能环氧树脂 (C) 在模塑时起到粘接和流动化合物的作用, 用量可按内层上的铜箔厚度和内层电路密度来控制。

多官能环氧树脂(c)可单独用也可用其混合物。还可用于固化多官能环氧树脂(c)的固化剂和固化促进剂。固化剂和固化促进剂可用酚醛清漆型酚树脂, 双氰胺, 酸酐, 胺, 咪唑, 脲等, 它们可单用, 也可用其混合物。为了提高环氧粘接膜的粘接强度, 特别是要提高与铜箔的粘接强度, 优选添加硅烷偶联剂。

硅烷偶联剂的例子有环氧硅烷, 氨基硅烷, 脲基硅烷等。

清漆包括(a)环氧聚合物, (b)交联剂, 和(c)多官能环氧树脂, 上述材料涂敷在铜箔上并加热干燥, 制成粘附有 B—级态树脂层的敷铜板, 获得 B-级态的优选固化条件是, 在 130-150 °C 加热 5-10 分钟。根据内层电路上铜箔的厚度, 树脂层的厚度优选是 25 至 70um。铜箔厚度是 5 至 70um。

在预先制成的内层电路板的一边或两边上迭放粘有 B-级态树

脂层的热固性敷铜板，使有树脂层的一边面对内层电路板，随后，热压，使其热固化。因此，获得包括内层电路的敷铜迭层板。由于B-级态热固性树脂在170℃或170℃以上的模塑温度下经30或30分钟以上可完全固化。因而用环氧树脂迭层板的常规模塑条件就能满足上述条件。特别是，由于加热温度和时间会影响固化程度和在后面的工序中改变腐蚀速度，因而必须完全固化。而且，压力影响树脂流动，必须用合适的压力，压力优选是2或2MPa以上。

然后，在所制成的其中包括内层电路的与粘接有树脂层的热固性敷铜板连接的敷铜迭层板的一面或两面外层铜箔上形成抗蚀剂层，随后，用常规照相法，显影—选择腐蚀，在铜箔边上形成细孔。常规照相法是“印刷电路手册(Printed Circuits Handbook”)(issued by McGraw-Hill Book Company, Editor-in-Chief:Cryde F. Coombs. Jr)第6章所述方法。细孔变成了IVH的开口部分。然后除去抗蚀剂层。

抗蚀剂，例如最好用包含光敏树脂层的干膜(即商标名是HK-425, HK-450, 日立化学株式会社制造)。这种情况下，用热滚筒式迭层机将干膜迭放在铜箔上，曝光、显影和除膜条件与膜的类型有关。

用腐蚀法除去细孔下的固化过的树脂层，所用腐蚀液包含(A)胺系统溶剂，(B)碱金属化合物，和(C)醇系列溶剂。使内层电路露出。环氧聚合物(a)是热固性树脂组合物成分，它构成粘有树脂层的热固性敷铜板，能被碱溶解。用切割法实现已固化的树脂层的刻蚀作用，并用使高分子量的环氧树脂(a)的骨架分解的方法进行已固化树脂层的腐蚀，将碱和胺系列溶剂和醇系列溶剂一起渗入固化

了的树脂层，生成低分子量生成物，然后溶解于胺系列溶剂中，进行有效腐蚀。

胺系列溶剂 (A) 可用甲酰胺, N-甲基甲酰胺, N,N-二甲基甲酰胺, 乙酰胺, N-甲基乙酰胺, N,N-二甲基乙酰胺, N,N,N',N'-四甲基脒, 2-吡咯烷酮, N-甲基-2-吡咯烷酮、氨基甲酸酯类等。采用 N,N-二甲基乙酰胺, N,N-二甲基甲酰胺和 N-甲基-2-吡咯烷酮较好。因为这些溶剂能明显地溶解已固化物的低分子量的已分解部分。这些溶剂可单用、也可用其混合物。这些溶剂可与一种或多种的酮系列溶剂, 醚系列溶剂和其它溶剂一起用。

一起使用的酮系列溶剂的例子有丙酮, 甲基乙基酮, 2-戊酮, 3-戊酮, 2-己酮, 甲基异丁基酮, 2-庚酮, 4-庚酮, 二异丁基酮, 环己酮等。

一起使用的其它系列溶剂的例子是(二)丙醚, 二异丙醚、二丁醚, 苯甲醚, 二噁烷, 苯乙醚, 四氢呋喃, 乙二醇二甲醚, 乙二醇二乙醚, 二甘醇二甲醚, 二甘醇二乙醚等。

溶剂含量没特别限定。胺系列溶剂(A)的含量可占腐蚀溶液总重量的 50wt% 至 90wt%。以加速已固化树脂的分解和溶解。

碱金属化合物(B)可用如锂、钠、钾、铷、铯等碱金属的化合物, 所述化合物能溶解于醇溶剂中。碱金属化合物的例子是锂、钠、钾、铷、铯等碱金属及其氢化物, 氢氧化物, 氢硼化物, 氰化物, 氟化物, 氯化物, 溴化物, 碘化物, 硼酸盐, 磷酸盐, 碳酸盐, 硫酸盐, 硝酸盐, 有机酸盐和酚盐。这些碱金属化合物可单独使用或作为混合物使用。这些碱金属化合物中, 从已固化树脂的分解速度考虑, 氢氧化锂, 氢氧化钠和氢氧化钾特别适用。

为了加速已固化树脂的分解，碱金属化合物的含量占腐蚀液总重量的 0.5wt% 至 15wt%。

醇类系列溶剂 (C) 可用甲醇，乙醇，1-丙醇，2-丙醇，1-丁醇，2-丁醇，异-丁醇，叔-丁醇，1-戊醇，2-戊醇，3-戊醇，2-甲基-1-丁醇，异-戊基-乙醇，~~叔~~戊基-乙醇，3-甲基-2-丁醇，新戊基乙醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇，2-乙基-1-丁醇，1-庚醇，2-庚醇，3-庚醇，环己醇，1-甲基环己醇，2-甲基环己醇，3-甲基环己醇，4-甲基环己醇，1,2-亚乙基二醇，乙二醇单甲醚，乙二醇单乙醚，乙二醇单丙醚，乙二醇单丁醚，二甘醇，二甘醇单甲醚，二甘醇单乙醚，二甘醇单丙醚，二甘醇单丁醚，三甘醇，三甘醇单甲醚，三甘醇单乙醚，四甘醇，聚乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，1,2-丁二醇，1,3-丁二醇，1,4-丁二醇，2,3-丁二醇，1,5-戊二醇，甘油，二丙二醇等。可单用，也可用其混合物。

这些醇类中，由于甲醇，乙醇，二甘醇单甲醚，二甘醇单丁醚，二甘醇单乙醚，乙二醇单甲醚，乙二醇单丁醚，和乙二醇单乙醚对碱金属化合物有高溶解度，因此单用或混合用均特别有效。

为了加速已固化树脂的分解，醇类(c)的适当用量是腐蚀溶液总重量的 4.5wt% 至 35%。

由于已固化树脂与腐蚀溶液的接触时间，腐蚀溶液的温度与规定的腐蚀速度和腐蚀程度有关，所采用的腐蚀条件应与 IVH 的直径和 IVH 的厚度相配合。通常，直径是 50um 至 1mm。这时，优选接触时间用 10 至 60 分钟，腐蚀液温度为 50℃ 至 80℃。只要是用上述腐蚀液，就可用任何腐蚀方法，如喷射法，浸入法等。换言之，组合使用热固性环氧树脂组合物作固化树脂层和腐蚀溶液，并

且合适的条件,就可能构成细 IVH。

为了完全除去分解材料,优选用超声清洗设备用水清洗孔。清洗时间优选为 3 至 5 分钟。

腐蚀后,用常规的方法如电镀法使露出的内层电路与外层铜箔电连接,当 IVH 尺寸小时,可使用无电镀膜法。

而且,用导电浆料涂敷、干燥和固化,也能实现电连接。

然后,在外层铜箔上形成抗蚀剂层,并显影,选择腐蚀这种常规照相方法,构成外层铜箔一边上的电路布线。除去抗蚀剂层后,能获得其中有内层电路与外层电路用 IVH 连接的多层印刷电路板。

用这样制成的多层印刷电路板作内层,在内层上迭放一个或一对粘有树脂层的热固性敷铜板,并重复多次这种迭放,就可以获得用 IVH 连接的 6 层或 6 层以上的多层印刷电路板。

用以下实施例说明本发明,其中,除说明用其它方式外,所有的分量和百分比均是以重量计算。

实施例 1

参见图 1A 至 1M 说明多层印刷电路板的制造。

用 171.5 克的双酚 A 型环氧树脂(环氧的当量重量是 171.5)作双官能环氧树脂, 271.9 克的四溴双酚 A(羟基当量重量是 271.9)作双官能卤代酚, 0.78 克氢氧化锂作催化剂, 溶解于 N,N'-二甲基乙酰胺的酰胺系列溶剂中。溶液中固体物含量是 30wt%。溶液用搅拌机搅拌并在 120℃ 保持 10 小时。最后,在粘度为 5000 毫帕秒饱和,获得高分子量环氧聚合物。环氧聚合物的重均分子量是 182,000(凝

胶渗透色谱)。

树脂组合物包含高分子量环氧聚合物(a), 用酚树脂掩蔽的异佛尔酮二异氰酸酯(b), 和甲酚酚醛清漆多官能环氧树脂(c), (a):(b):(c)=100:16:84 重量比。树脂组合物涂敷在粗糙的铜箔上 (18 μ m 厚), 在 130 $^{\circ}$ C 加热 10 分钟, 使树脂固化成 B-级态, 获得树脂层厚 50 μ m 的粘有树脂层的热固性敷铜板 2(商品名是 MCF-3000E, 由日立化学株式会社制造)。将其迭放在预先制成的内层电路板 1 上(商品名是:衬底: MCL-E-67, 由日立化学株式会社制造, 示于图 1A 中)。然后, 在 170 $^{\circ}$ C 温度, 压力为 2MPa 的条件下, 在真空中压 30 分钟。制成包括内层电路的敷铜叠层板(图 1B 所示)。

用热滚筒迭层机, 在包括内层电路的敷铜迭层板的外层铜箔的每个表面上, 形成抗蚀剂层(光敏干膜, 商品名是 H-K450, 由日立化学株式会社制造)(图 1C 所示)。用照相法, 从所选位置除去直径为 50 至 300 μ m 的部分抗蚀剂层, 形成 IVH 用孔(图 1D)。曝光条件是, 曝光用光强度是 50mJ/cm², 用 Na₂CO₃ 水溶液显影。而且, 从要形成 IVH 的部分除去部分外层铜箔(图 1E)。

然后, 用 NaOH 水溶液除去抗蚀剂层, 露出要形成 IVH 部分上的固化环氧粘附膜(图 1F)。

随后, 用含 90wt% N-甲基-2-吡咯烷酮、3wt%的氢氧化钾、和 7wt%甲醇的腐蚀溶液在 50 $^{\circ}$ C 加热, 用浸入法使其与固化环氧粘附膜接触刻蚀 15 分钟, 露出内层电路。由此形成 IVH 用孔。由于分解物没完全除去, 将电路板浸入超声清洗设备中, 对孔进行 3 分钟连续的超声处理, 并用水清洗(图 1G)。

之后, 钻通孔 6(图 1H)。

接着,在 IVH 用孔中镀 15 至 20 μm 的铜,通孔电连接内层电路与外层铜箔(图 1I)。

之后,在用热滚筒迭层机在每个外层表面上形成抗蚀剂层 8(一种光敏干膜,商品名是 H-K425,由日立化学株式会社制造)(图 1J),并经选择腐蚀,形成布线电路(图 1K 和图 1L)。除去抗蚀剂层(图 1M)后,获得四层迭层印刷电路板。

制成的多层印刷电路板要经过抗腐蚀测试,耐焊接热试验和表面铜箔的剥离强度测试。

将预先制成的导体间隔为 0.1mm 的梳状图形的内层电路,在温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,湿度为 85%,电压 100 伏的条件下,测试绝缘电阻值变化,这样来进行抗腐蚀试验。从初始值 $10^{13}\ \Omega$ 变到经 1000 小时后的 $10^{12}\ \Omega$ 。耐焊接热试验是要证明在 260 $^{\circ}\text{C}$ 经 3 分钟的焊料浮动试验后无变化。表面铜箔的剥离强度是 1.7kg/cm。

实施例 2

重复例 1 的方法,只是腐蚀液包含 50% 的 N-甲基-2-吡咯烷酮,15% 的氢氧化钾,和 35% 的甲醇,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 加热,使腐蚀液与固化环氧粘合膜接触 30 分钟。结果,获得与例 1 有相同特性的 4 层印刷电路板。

实施例 3

重复例 1 的方法,只是腐蚀液包含 90% 的 N,N-二甲基乙酰胺,1% 的氢氧化钾和 9% 的二甘醇单甲基醚,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 加热,使腐蚀液与固化的环氧粘接膜接触 15 分钟进行腐蚀。结果,获得 4

层的印刷电路板，其特性与例 1 所获得的印刷电路板的特性相同。

实施例 4

重复实施例 1 的方法，只是腐蚀液包含 80% 的 N, N- 二甲基甲酰胺，4% 的氢氧化钠和 16% 的甲醇。在 50 ℃ 加热。腐蚀液与固化环氧粘接膜接触 15 分钟，进行腐蚀。结果，获得与例 1 的多层印刷电路板有相同性能的 4 层印刷电路板。

实施例 5

重复例 1 的方法，只是腐蚀液包含 80% 的 N,N-二甲基甲酰胺，0.5% 的氢氧化锂，和 19.5% 的甲醇，在 60 ℃ 加热，腐蚀液与固化环氧粘接膜接触 25 分钟。结果，获得性能与第 1 实施例的多层印刷电路板的性能相同的 4 层印刷电路板。

对比例 1

重复第 1 实施例，只是腐蚀液包含 N, N- 二甲基乙酰胺，在 50 ℃ 加热。结果，没腐蚀掉固化的环氧粘接膜，没获得 IVH 用孔。

对比例 2

重复例 1 的方法，只是腐蚀液包含甲醇，在 50 ℃ 加热。结果，没腐蚀掉固化的环氧粘接膜。没获得 IVH 用孔。

对比例 3

重复例 1 的方法，只是腐蚀液是含 5% 的氢氧化钠, 5% 的高锰酸钾的水溶液，在 70 ℃ 加热。结果，固化的环氧粘接膜表面变粗糙，没有露出内层电路，也没形成 IVH 用孔。

如上所述，按本发明，用化学腐蚀法，在形成 IVH 的同时，能制成直径在 100um 或 100um 以下的小孔，与现有的钻孔法相比，并有可能制成用钻孔法难以实现的极小直径的细孔。因而大大提高了生产率。而且，由于用粘有树脂层的热固性敷铜板，可简化加压步骤，与现有制造技术比，提高了生产效率。粘有树脂层的热固性敷铜板用的树脂组合物与多层印刷电路板中用的 FR-4 有相同的总特性。因此制造高密度安装各种电子装置用的多层印刷电路板本发明特别有用。

而且，本发明在制造中还特别安全。

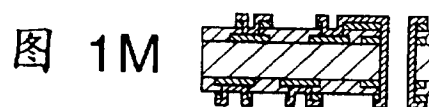
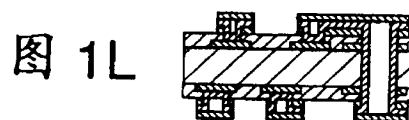
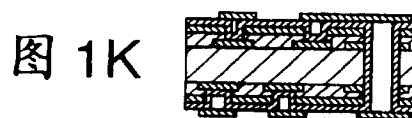
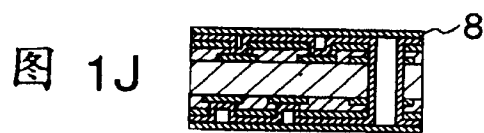
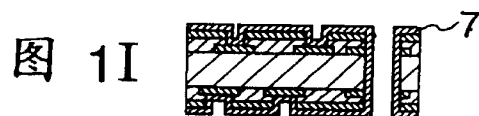
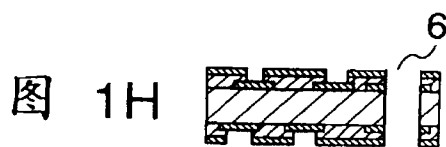
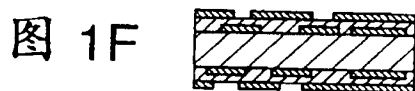
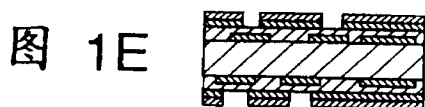
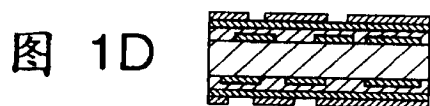
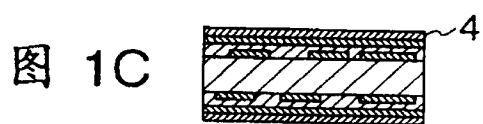
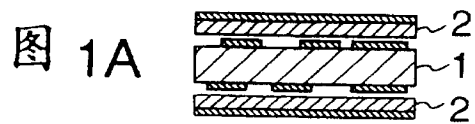


图 2A
现有技术

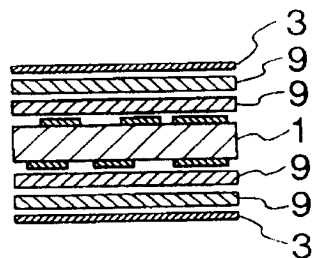


图 2F
现有技术

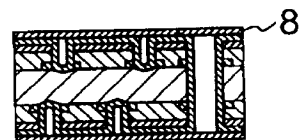


图 2B
现有技术

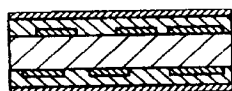


图 2G
现有技术

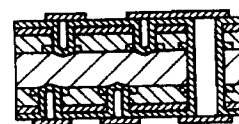


图 2C
现有技术

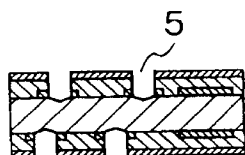


图 2H
现有技术

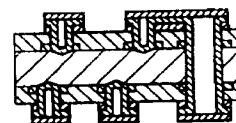


图 2D
现有技术

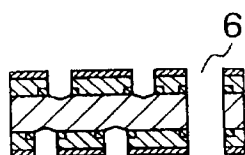


图 2I
现有技术

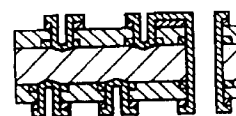


图 2E
现有技术

